

JP00/6903
日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06903

04.11.00

REC'D 28 NOV 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月 7日

EKV.

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第286418号

出 願 人

Applicant (s):

クラリアント ジャパン 株式会社

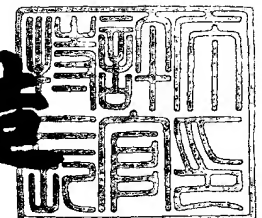
097857553

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092528

【書類名】 特許願

【整理番号】 K99037

【提出日】 平成11年10月 7日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明の名称】 感光性樹脂組成物

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン株式会社内

 【氏名】 高橋 修一

【特許出願人】

 【識別番号】 397040605

 【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100108350

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091948

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045447

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】感光性物質と 2 種以上の屈折率の異なる樹脂を含有する感光性樹脂組成物において、当該樹脂のうちの少なくとも 2 種の樹脂の屈折率差が 0. 0 3 以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】上記屈折率の異なる 2 種以上の樹脂のうち、少なくとも 1 種がノボラック樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規の感光性樹脂組成物に関し、さらに詳細には L S I などの半導体集積回路、液晶ディスプレイ（L C D）などのフラットパネルディスプレイ（F P D）の製造等において好適に用いることができる新規な感光性樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

L S I などの半導体集積回路や、F P D の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。このフォトリソグラフィ技術を用いレジストパターンを形成するために、従来よりポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭 5 4 - 2 3 5 7 0 号公報（米国特第 3, 6 6 6, 4 7 3 号明細書）、特公昭 5 6 - 3 0 8 5 0 号公報（米国特許 4, 1 1 5, 1 2 8 号明細書）、特開昭 5 5 - 7 3 0 4 5 号公報、特開昭 6 1 - 2 0 5 9 3 3 号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これま

でノボラック樹脂および感光性物質の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性などを改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。このように、これまで数多くの技術が開発され種々の感光性樹脂組成物が実用化されてきた。また、ネガ型感光性樹脂組成物では、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてのハロゲン化トリアジンを組み合わせたもの（特開平5-303196号公報）などが挙げられる。

【0003】

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなっている。また、LCDなどの表示面の製造においてもマザーガラスの大型化とともに、高精細化が求められている。このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）を向上させることも求められている。このため感光性樹脂組成物の高感度化は一つの重要な課題となっている。

【0004】

一般に、感光性樹脂組成物の高感度化のために、分子量の小さな樹脂を用いたり、感光性物質の添加量を減らしたりすることが行われている。しかし、これらの方法では耐熱性が低下し、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が生じたり、残膜率が低下するなどの問題があった。これまでに、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂の分子量範囲を特定した混合樹脂（特開平7-271024号

公報)、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有するもの(特開平8-184963号公報)、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンとをある一定の割合で混合する感光成分を用いるもの(特開平8-82926号公報)などが提案されている。しかしながら、前記全ての要件が十分に満たされたものではなく、このためこれら要件を満足させる、高感度で、良好な現像性を有し、残膜性に優れた感光性樹脂組成物が望まれている。

【0005】

一方、屈折率の異なる2種以上の樹脂を特定の条件を満たすように混合することにより、光散乱現象が起こることは公知である。例えば、特開平5-249319号公報には、重合させるモノマーに、屈折率の異なるポリマー固体粒子、モノマーまたは液体を混入して重合を行うことにより、単一または多方向から入射する光を、散乱させながら導波せしめる散乱・光伝送体が紹介されている。この光散乱効果を用いた代表的な応用例として液晶表示装置のバックライト導光板(特開平6-186560号公報、特開平7-169311号公報)が挙げられる。また、特開平8-255983号公報には、ネガ型感光性樹脂中に、ネガ型感光性樹脂との屈折率差が0.1~0.7の光散乱性フィラーが含有されてなる感光性樹脂絶縁材を用い、光の散乱によりバイアホールにテーパーを設ける方法が開示されている。しかしながら、感光性樹脂組成物の感度、現像性などを改善するものではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、高感度であって、現像性、残膜性に優れた新規感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、感光性物質と樹脂を含有する感光性樹脂組成物において、樹脂として互いの屈折率が0.03以上異なる少なく

とも 2 種の樹脂を用いると、感光性物質の作用効果を高めることができ、上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明は、感光性物質と 2 種以上の屈折率の異なる樹脂を含有する感光性樹脂組成物において、それらの樹脂の少なくとも 2 種の樹脂の屈折率差が 0.03 以上であることを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

【0008】

本発明の感光性樹脂組成物は、屈折率差 (Δn) が 0.03 以上である樹脂を少なくとも一組含むものであれば良く、用いられる樹脂の種類、数は何ら限定されない。これら屈折率の異なる樹脂のうちの一つがアルカリ可溶性樹脂からなるものが好ましく、更には該アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であるものがより好ましい。この様な 2 種以上の屈折率の異なる樹脂は、これら屈折率の異なる樹脂が溶解度の差はあれ同じ溶媒に溶解可能なことが必要条件である。

【0009】

このように 2 種以上の屈折率の異なる樹脂を溶剤に溶解した溶液から薄膜を作成した場合にも、形成された薄膜はミクロ的には不均一構造となり、それに光が照射されることにより、光散乱現象が起こると考えられる。この現象は、樹脂溶液にレーザー光を照射することによっても確認することができる。例えば、ノボラック樹脂やポリメチルメタクリレート樹脂のそれぞれの単一組成溶液に、レーザー光を照射してもレーザー光は、散乱することなく進行するが、ノボラック樹脂と屈折率の異なる例えばポリメチルメタクリレートを混合した樹脂溶液にレーザー光を照射すると入射部から光散乱現象が確認できる。

【0010】

屈折率の異なる 2 種以上の樹脂を溶媒に溶かして溶液とし、それを塗布することにより薄膜を形成してなおミクロ不均一構造を有するのは、それぞれの樹脂の溶媒への溶解度差に起因するものと考えられる。即ち、樹脂溶液の塗布後ベーク時に塗布液から溶媒が蒸発する際、溶解度の小さい樹脂より析出して固体となり、後から溶解度の大きな樹脂が析出して結果的にミクロ不均一構造が形成されて光散乱を起こす条件が整うものと考えられる。

【0011】

このように屈折率の異なる2種以上の樹脂を含有する感光性樹脂組成物から形成された薄膜に光が照射されると、上記した要因により薄膜中で光散乱現象が起き、薄膜中に入射した光は散乱を繰り返し、光散乱現象のない従来の感光性樹脂組成物を用いて作成した薄膜中に光が入射した場合に比べて、その光路長は非常に長いものとなり、照射光の利用効率が格段に高くなると考えられる。この様に従来の感光性樹脂組成物は、照射光の反射による感光性樹脂膜外への損失などにより照射光の利用効率が悪いのに対して、本発明の感光性樹脂組成物は、光散乱効果によって入射光の伝播距離が長くなることにより照射光の利用効率が非常に高いものとなり、感光性物質への作用効果が大きく向上して、高感度化が図れるものと考えられる。

【0012】

本発明の屈折率の差が0.03以上である2種以上の樹脂の好適な例としては、例えばノボラック樹脂（屈折率1.64）と、以下の樹脂あるいは該樹脂の単量体から得られる共重合体の一種あるいはこれらの複数との混合物を挙げることができる。屈折率が1.50未満のものとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-プロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリビニルアセテートなどが、屈折率が1.50～1.60のものとしては、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1-フェニルエチルメタクリレート、ポリ2-フェニルエチルメタクリレート、ポリフルフリルメタクリレート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロロエチルアクリレート、ポリビニルベンゾエート、ポリビニルフェニルアセテート、ポリビニルクロルアセテート、ポリアクリロニトリル、ポリ α -メチルアクリロニトリル、ポリメチル α -クロルアクリレート、ポリp-フルオロスチレン、ポリo, p-ジフルオロスチレン、ポリp-イソプロピルスチレン、ポリスチレン、ポリジフェニルメチルメタクリレートなどが、屈折率が

1. 6より大きいものとしては、ポリフェニル α -ブromoアクリレート、ポリナフチルメタクリレート、ポリビニルフタルイミド、ポリ α -クロルスチレン、ポリペンタクロルフェニルメタクリレートなどが挙げられる。ノボラック樹脂と共に用いる樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ n -プロピルメタクリレート、ポリ n -ブチルメタクリレート、ポリ n -ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリ t -ブチルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル重合体あるいはこれら重合体を構成する単量体からなる共重合体が好ましいものとして挙げられる。しかし、本発明の樹脂の組合せがこれら具体的に例示したものに限られるわけではない。また、2種以上の樹脂の各樹脂の使用割合は、使用する樹脂および樹脂の組合せにより異なるため、一般的に好ましいとする範囲はないが、例えばノボラック樹脂とメタクリル酸エステルの重合体あるいは共重合体との組合せでは、メタクリル酸エステルの重合体あるいは共重合体をノボラック樹脂100重量部に対し、2～20重量部、より好ましくは5～15重量部用いることが望ましい。

【0013】

また、本発明の感光性樹脂組成物において用いられる感光性物質は、従来より感光性樹脂組成物において感光性物質として用いられているものであればいずれのものでもよい。感光性物質の代表的な例を挙げると、ナフトキノンジアジド、ナフトキノンジアジドスルホン酸、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルなどのキノンジアジド化合物などである。キノンジアジド化合物としては、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-または-4-スルホン酸のエステル化合物が好ましいものである。

【0014】

本発明の感光性樹脂組成物は溶剤溶液として基板に塗布される。本発明の感光性樹脂組成物に対する溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセ

テート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類、エチルラクテートなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなど従来より感光性樹脂組成物の溶剤として用いられているもののいずれをも用いることができる。

【0015】

また、本発明の感光性樹脂組成物には、従来から感光性樹脂組成物の添加剤として用いられているものを適宜含有させることができる。これらの添加剤としては、例えば界面活性剤、増感剤、光吸収剤、染料、顔料、レベリング剤、安定化剤、可塑剤などを挙げることができる。

【0016】

以下に本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるべきものではない。

【0017】

実施例 1

ノボラック樹脂（屈折率 $1.64 @ 436 \text{ nm}$ ）100重量部に対し、感光性物質として2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドとの反応エステル化物を15重量部、ノボラック樹脂と屈折率の異なる樹脂としてポリメタクリル酸メチル（PMMA、屈折率 $1.48 @ 436 \text{ nm}$ ）をノボラック樹脂に対して5重量部添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472（住友3M社製）を300ppm添加して攪拌した後、 $0.2 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、本発明の感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、 100°C 、90秒間ホットプレートにてベーク後、 $1.5 \mu\text{m}$ 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にGCA社製g線ステッパー（DSW6400）にてラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光

し、2. 20重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で23℃、60秒間現像した。現像後、再び膜厚測定を行い、次式から残膜率を測定した。

$$\text{残膜率} = \left[\frac{(\text{現像前の膜厚} - \text{現像後の膜厚})}{\text{現像前の膜厚}} \right] \times 100$$

また、5 μmのライン・アンド・スペースが1:1に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、各々表1の結果を得た。

【0018】

実施例2、3、比較例1

PMMAの添加量を、ノボラック樹脂100重量部に対して表1のようにすること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0019】

実施例4

PMMAの代わりに、ポリn-ブチルメタクリレート（PnBMA、屈折率1.47@436nm）をノボラック樹脂100重量部に対して10重量部添加すること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0020】

実施例5

PMMAの代わりに、PMMA、PnBMAをそれぞれノボラック樹脂100重量部に対して5重量部添加すること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0021】

実施例6

PMMAの代わりに、ポリ（メチルメタクリレート-co-n-ブチルメタクリレート）〔P（MMA-nBMA）、屈折率1.48@436nm〕をノボラック樹脂100重量部に対して10重量部添加すること以外は実施例1と同様に行い、表1の結果を得た。

【0022】

実施例7

PMMAの代わりに、ポリ（メチルメタクリレート-co-スチレン）〔P（MMA-St）、屈折率1.52@436nm〕をノボラック樹脂100重量部

に対して 10 重量部添加すること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0023】

実施例 8

PMMA の代わりに、ポリジフェニルメチルメタクリレート〔PDPMA、屈折率 1.59 @ 436 nm〕をノボラック樹脂 100 重量部に対して 10 重量部添加すること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0024】

実施例 9

PMMA の代わりに、ポリペンタクロルフェニルメタクリレート〔PPCPMA、屈折率 1.61 @ 436 nm〕をノボラック樹脂 100 重量部に対して 10 重量部添加すること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0025】

【表 1】

表 1

	ノボラック樹脂に 添加した樹脂種	ノボラック樹脂 100 重量部 に対する添加量(重量部)	残膜率 (%)	感度 (mJ/cm ²)
実施例 1	PMMA	5	100	30
実施例 2	PMMA	10	100	25
実施例 3	PMMA	15	100	35
実施例 4	PnBMA	10	100	26
実施例 5	PMMA/PnBMA	5/5	100	25
実施例 6	P(MMA-nBMA)	10	100	25
実施例 7	P(MMA-St)	10	100	21
実施例 8	PDPMA	10	100	29
実施例 9	PPCPMA	10	100	30
比較例 1	—	0	100	50

【0026】

実施例 10

実施例 1 で調整した感光性樹脂組成物をガラス基板上に回転塗布し、100℃、90 秒間ホットプレートにてバーク後、1.2 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜の紫外可視吸収スペクトルをバリアン社製紫外可視分光光度計 (C a r y 4 E) にて測定後、G C A 社製 g 線ステッパー (D S W 6 4 0 0) で 8 0 m J / c m² のエネルギーで露光後、再び紫外可視吸収スペクトルを測定し、g 線の波長である 4 3 6 n m における露光前後の吸光度の変化から、次式により感光性物質の分解率を求めた。得られた結果を表 2 に示す。

$$\text{分解率} = [(\text{露光前の吸光度} - \text{露光後の吸光度}) / \text{露光前の吸光度}] \times 100$$

【0027】

実施例 1 1、1 2、比較例 2

PMMA の添加量をノボラック樹脂に対して表 2 のようにすること以外は、実施例 1 0 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

【0028】

【表 2】

表 2

	PMMA のノボラック樹脂 100 重量部 に対する添加量(重量部)	感光性物質の分解率 (%@436nm)
実施例 1 0	5	48
実施例 1 1	10	51
実施例 1 2	15	46
比較例 2	0	39

【0029】

以上の結果から、屈折率差が 0.03 以上である少なくとも 2 種の屈折率の異なる樹脂を含有することにより、高感度で、現像性、残膜性に優れた感光性樹脂組成物を得ることができることが分かる。また、感度の向上は、感光性物質の分解率を向上させること、すなわち感光性物質の作用効果を向上させることに起因していることも分かる。

【 0 0 3 0 】

【発明の効果】

本発明により、高感度で、現像性、残膜性に優れた感光性樹脂組成物を提供することができ、この感光性樹脂組成物は、半導体デバイスやFPDの製造において好適に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 高感度で、現像性、残膜性に優れた新規感光性樹脂組成物を提供する

。

【構成】 感光性物質と樹脂とを含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分として、屈折率差が 0.03 以上である 2 種以上の樹脂を用いることにより、感光性樹脂組成物中の光散乱現象を利用して感光性樹脂組成物の感度を向上させる。屈折率差が 0.03 以上である 2 種以上の樹脂の例は、例えばノボラック樹脂とポリメチルメタクリレートなどのポリメタクリレート類との組合せである。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社